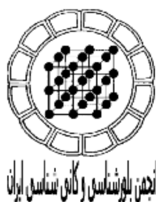



مجله بلورشناسی و کانی شناسی ایران

سال بیست و چهارم، شمارهٔ چهارم، زمستان ۹۵، از صفحهٔ ۶۹۱ تا ۷۰۲

# بررسی اثر اندازه‌ی ذرات بر خواص ساختاری و مغناطیسی منگنایت $La_{0.6}Sr_{0.4}MnO_3$

**تینا رئوفی، محمدحسین احسانی*، داود ثانوی خشنود**

*دانشکده فیزیک، دانشگاه سمنان، سمنان، ایران*

(دریافت مقاله: ۹۴/۱۰/۲۷، نسخه نهایی: ۹۵/۲/۱۴)

**چکیده:** در این پژوهش، نمونه‌هایی از ترکیب منگنایت $La_{0.6}Sr_{0.4}MnO_3$ با روش سل-ژل و حالت جامد در ابعاد نانو و میکرومتری ساخته شده‌اند. تحلیل ساختاری نمونه‌ها با استفاده از داده‌های بدست آمده از طیف پرتو ایکس (XRD) و نرم‌افزار فول پروف نشان داد که نمونه‌ها در فاز رومبوهدرال با گروه فضایی R-3C بلوری شده‌اند. بررسی ویژگی‌های مغناطیسی نشان داد که این ماده جزء دسته مواد فرومغناطیس نرم بوده و با کاهش اندازه‌ی ذرات، دمای کوری نمونه‌ها به صورت جزئی به دماهای پایین‌تر جابه‌جا می‌شود. محاسبه‌ی گشتاور مغناطیسی موثر نمونه‌ها از طریق مدل کوری-ویس نشان داد که با کاهش اندازه‌ی ذرات، گشتاور مغناطیسی نمونه‌ها کاهش می‌یابد. با اندازه‌گیری مغناطش بر حسب میدان، کاهش مغناطش اشباع در اثر کاهش اندازه‌ی ذرات مشاهده شد. رفتار مشاهده شده بر اساس مدل مغزه-پوسته توصیف و ضخامت لایه‌ی مرده‌ی مغناطیسی برای نمونه نانومتری براورد شد.

**واژه‌های کلیدی:** *اثر اندازه‌ی ذرات؛ پذیرفتاری مغناطیسی؛ مدل مغزه-پوسته؛ منگنایت $La_{0.6}Sr_{0.4}MnO_3$.*

**مقدمه**

منگنایت‌ها دسته‌ای از اکسیدهای منگنز هستند که ساختار پروسکایتی دارند و به خاطر حضور منگنز در این دسته از مواد به این صورت نام گذاری شده‌اند. فرمول عمومی منگنایت‌ها به صورت $A_{1-x}B_xMnO_3$ است که در آن A از عناصر گروه خاکی نادر مانند La، Nd و...و B از دسته عناصر گروه آلکالین-ها مانند Ca, Sr و...یا یون های دو ظرفیتی هستند [۱-۴]. یکی از موارد قابل توجه در این حوزه‌ی پژوهشی، جایگزین کردن عناصر مناسب در جایگاه‌های A و B و Mn است [۱-۵]. جایگزین کردن عناصر دیگر در جایگاه A و B و Mn خواص مغناطیسی و الکتریکی این ترکیبات را متأثر می‌کند. به عنوان مثال جایگزینی عناصر در جایگاه A و B می‌تواند در شبکه بلوری واپیچش ایجاد کرده و با متأثر کردن طول پیوند و زاویه‌ی پیوندها، در آن خواص ساختاری الکتریکی و مغناطیسی متفاوتی را ایجاد کند. تغییر دمای گذار مغناطیسی و طول پیوند و زاویه‌ی پیوند Mn-O-Mn نیز از اثرها جایگزینی یون-های مغناطیسی یا غیرمغناطیسی در جایگاه Mn است [۶-۱۳]. یکی از موارد دیگر مورد توجه در دهه‌های اخیر، بررسی کاهش اندازه‌ی ذرات در مواد مغناطیسی است که با پدیده‌های جدیدی همراه است [۱۴]. ظهور خواص جدید در این دسته مواد که به نانومغناطیس موسوم است ناشی از تفاوت چشمگیر خواص مغناطیسی نمونه‌ها با ابعاد نانومتری یا مزومتری در مقایسه با نمونه‌های ماکرومتری است. در واقع هنگامی که اندازه‌ی ذرات از مقیاس میکرومتری به مقیاس مزومتری (۱۰۰-۱۰۰۰ nm) و نانومتری (زیر ۱۰۰nm) کاهش می‌یابد، ابعاد ذرات با سرشتی‌های فیزیکی نظیر طول یا اندازه‌ی میدان مغناطیسی ماده قابل مقایسه شده و پدیده‌های کوانتومی ظاهر می‌شوند.

*نویسنده مسئول، تلفن: ۰۹۱۲۳۳۱۴۹۸۱، نمابر: ۰۲۳۳۳۶۵۴۰۸۱، پست الکترونیکی: ehsani@semnan.ac.ir



[ DOR: 20.1001.1.17263689.1395.24.4.6.4 ]

کاهش اندازه‌ی ذرات نیز اثرهای سطحی نظیر شکسته شدن پیوندهای اتمی نظیر پیوند Mn-O-Mn که مسئول برهم کنش تبادلی است، به همراه دارد و تقارن اتمی ماده و آثاری در مرز دانه‌ها را به همراه دارد [۱۵، ۱۶].

یکی دیگر از اثرهای کاهش اندازه‌ی ذرات، افزایش سطح تماس بین ذرات نسبت به دیگر سیستم‌های مغناطیسی است به طوری که این آثار می‌تواند برهم‌کنش بین ذره‌ای را افزایش دهد. از نتایج دیگر کاهش اندازه‌ی ذرات پیدایش، نقایص و عیوب بلوری است که در زمان ساخت ایجاد می‌شوند [۱۶].

رفتار دینامیکی ماده‌ی مغناطیسی که در مقیاس نانومتری نیز با رفتار نمونه‌های ماکروسکوپی در شرایط یکسان متفاوت است، عامل اصلی در ایجاد این تفاوت به افزایش اهمیت افت و خیزهای گرمایی به شرایط کار بر می‌گردد. پدیده‌ی ابر پارامغناطیسی در نانوذرات مغناطیسی در زمانی که انرژی گرمایی از مرتبه‌ی انرژی ناهمسانگرد ذرات باشد یکی از نتایج جالب توجه است [۱۶]. در مواد فرومغناطیسی، نظم مغناطیسی در سطح ذرات تغییر کرده و روی سرشتی‌هایی چون مغناطش و دمای گذار تأثیر می‌گذارد. اثر کاهش اندازه‌ی ذرات به گونه-ای است که جفت‌شدگی مغناطیسی دستخوش سردرگمی یا آشوب می‌شود. به همین دلیل مغناطش خالص در سطح نانوذرات فرومغناطیس تغییر کرده و لایه‌ی مرده‌ی مغناطیسی شکل می‌گیرد که ضخامت آن به اندازه‌ی دانه‌ها بستگی دارد [۲-۱۴]. در مواد پادفرومغناطیس، این پدیده می‌تواند اثر معکوسی داشته باشد یعنی روی پوسته‌ی مغناطش خالص بوجود می‌آید و از خود خاصیت فرومغناطیس جزئی نشان می-دهد و چند فازی می‌شود [۱۷].

در نانومنگنایت‌ها به دلیل ایجاد فشار سطحی، روی نانوذرات تغییر ساختار مشاهده می‌شود که ریشه‌ی آن به تغییر در ثابت‌های شبکه و ایجاد تنش‌های داخلی در ساختار ماده بر می‌گردد، مغناطش بر حسب دما در نانو منگنایت‌ها به علت از بین رفتن نظم بلند برد در اثر کاهش اندازه‌ی ذرات و تبدیل آن به نظم کوتاه برد، دستخوش تغییر می‌شود [۱۴، ۱۸]. برای توجیه این پدیده در نانومنگنایت‌های فرومغناطیس از مدل مغزه-پوسته استفاده می‌شود که بخش‌های داخلی ذره (مغزه) شبیه نمونه‌ی حجمی ماده رفتار می‌کند، در حالی که پوسته به علت شکسته شدن پیوندهای اتمی و کاهش همسایه‌های اتم‌ها دارای ساختار مغناطیسی متفاوتی است که اصولاً هیچ نظم خاصی ندارد و مغناطش خالص آن صفر خواهد بود که به این لایه، لایه‌ی مرده گفته می‌شود. ضخامت این پوسته به اندازه‌ی ذرات وابسته است و هرچه اندازه ذرات کوچکتر باشد ضخامت این پوسته افزایش می‌یابد که می‌تواند به چند نانومتر نیز برسد [۷، ۱۹].

در این کار پژوهش، به منظور بررسی اثر اندازه‌ی ذرات روی خواص مغناطیسی منگنایت $La_{0.6}Sr_{0.4}MnO_3$، نمونه‌هایی از این ترکیب با اندازه‌های میکرومتری و نانومتری تهیه شده‌اند. نمونه‌های با ابعاد نانومتری که خاصیت مغناطوگرمایی آنها در کار قبلی مورد بررسی قرار گرفته بودند [۲۰] با روش سل-ژل و نمونه‌های میکرومتری در این کار با روش واکنش حالت جامد ساخته شدند و خواص ساختاری و مغناطیسی آنها برای اولین بار مورد بررسی قرار گرفته‌اند.

**روش تجربی**

برای ساخت نمونه‌ها در مقیاس نانومتری از نیترات‌های استرانسیوم، لانتانیوم و منگنز به نسبت درصدهای مناسبی از عناصر مورد نیاز برای ساخت ماده و نیز اسید سیتریک و اتیلن گلیکول به عنوان عامل همبافت‌ساز و پلیمرساز، استفاده شد. محلول حاصل از ترکیب مواد اولیه با آب مقطر، به مدت ۱۴ ساعت روی گرم‌کن و در دمای $۱۰۰^{\circ}C$ گذاشته شد و در ادامه دمای گرم‌کن روی ۱۵۰ درجه‌ی سانتیگراد تنظیم گردید که پس از حدود ۱۰ دقیقه احتراق خود بخودی صورت گرفت. پودر بدست آمده از این واکنش آسیاب دستی شد. به منظور دستیابی به خواص بلوری بهتر، فرآیند تفجوشی روی پودر حاصل از فرایند در $۵۰۰^{\circ}C$ صورت گرفت. مرحله‌ی پخت پودرها در ۳ دمای متفاوت ۷۰۰،۸۰۰ و ۱۱۰۰ درجه سانتی‌گراد انجام گرفت و نمونه‌ها به صورت S۸۰۰،S۷۰۰ و S۱۱۰۰ نام-گذاری شدند. برای ساخت نمونه‌ها با ابعاد میکرومتر از کربنات استرانسیوم و اکسیدهای لانتانیوم و منگنز به نسبت درصد عناصر مورد نیاز استفاده شد. به منظور دستیابی به خواص بلوری مناسب، مرحله‌ی تفجوشی در ۳ مرحله مجزا در دماهای ۹۰۰، ۱۰۰۰ و $۱۲۰۰^{\circ}C$ به مدت ۱۶ ساعت انجام گرفت. مرحله پخت پس از تهیه‌ی قرص از پودر در دمای $۱۴۰۰^{\circ}C$ به

مدت ۲۴ ساعت انجام گرفت. نمونه‌ی حاصل با کد S۱۴۰۰ نام گذاری شد.

بررسی پراش پرتو ایکس نمونه‌ها با D4-Bruker و فیلتر نیکل و هدف مسی $CuK_\alpha$ با طول موج ۱/۵۴۰۶ انگستروم، تصویربرداری از نمونه‌ها با استفاده از TEM و SEM انجام گرفت. اندازه‌گیری مغناطش وابسته به دما و میدان وابسته به نمونه‌ها با اسکوئید (MPMS) در دانشگاه براک کشور کانادا انجام گرفت.

**بحث و بررسی**

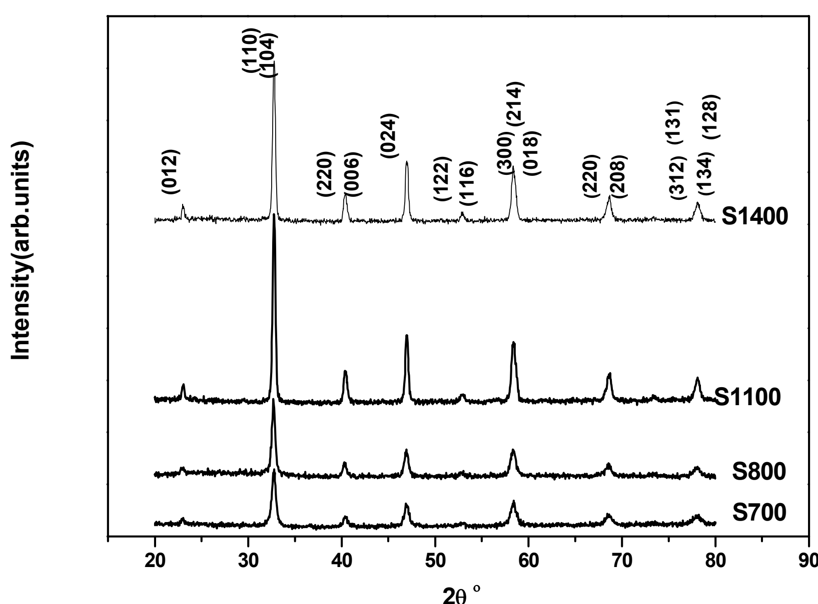
**آنالیز ساختاری**

طیف پراش پرتوایکس نمونه‌های $La_{0.6}Sr_{0.4}MnO_3$ (LSMO) با دمای کلوخه‌سازی متفاوت در شکل ۱ نشان داده شده است. بررسی داده‌های بدست آمده با نرم افزار خطاناپذیر نشان داد که در همه‌ی نمونه‌ها می‌توان محل قله‌های براگ را از ساختار لوزی رخ با گروه فضایی R-3C شاخص گذاری کرد. چنانکه مشاهده می‌شود هیچ ناخالصی در نمونه‌ها مشاهده نمی‌شود و افزایش دمای کلوخه‌سازی شدت قله را افزایش داده است که این می‌تواند گواهی بر بهبود خواص بلوری و اثر افزایش اندازه‌ی دانه‌ها باشد. نمونه‌ای از تحلیل ریتولد در شکل ۲ (الف و ب) نمایش داده شده و نتایج آن برای همه‌ی نمونه‌ها در جدول ۱ آورد شده‌اند. از مقادیر بدست آمده می‌توان نشان داد که حجم یاخته واحد با افزایش دمای کلوخه‌سازی افزایش یافته و ثابت‌های شبکه نیز دستخوش اندکی تغییر شده‌اند. در برخی گزارشات وابسته به منگنایت‌های (LSMO) با آلایش ۵۰٪، کاهش اندازه‌ی ذرات ساختار نمونه‌ها و ثابت‌های شبکه را به طور قابل ملاحظه‌ای تغییر داده است [۲۱]، ولی در این کار به نظر می‌رسد که تغییر قابل ملاحظه‌ای در نوع ساختار ماده رخ نداده است.

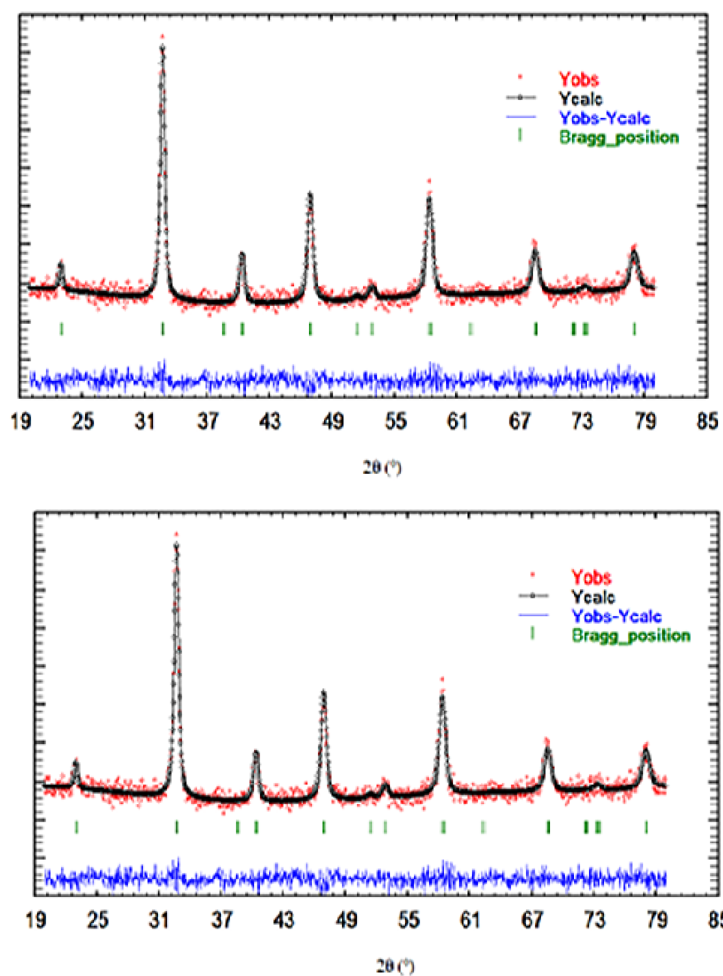
میانگین اندازه‌ی دانه‌ها (بلورک‌ها) (D) و کرنش را می‌توان با استفاده از رابطه‌ی ویلیامسون – هال، براورد کرد، که از معادله‌ی زیر پیروی می‌کند [۲۳،۲۲]:

$$\beta cos\theta = \frac{K\lambda}{D} + \varepsilon\, sin\theta \qquad (1)$$

که در آن D اندازه‌ی بلورک‌ها، β پهنای قله‌ی مورد نظر در نیمه بیشینه‌ی (FWHM)، λ طول موج پرتو X (1/5406A°)، K ثابت شرر (برابر با ۰.۹)، ε کرنش و θ زاویه‌ی براگ مورد نظر است. در این روش βcosθ برحسب sinθ رسم می‌شود. با رسم بهترین خط گذرنده از مجموعه نقاط منحنی، وابسته به هر نمونه، می‌توان با استفاده از شیب خط و عرض از مبداء آن مقادیر کرنش و اندازه‌ی ذرات را بدست آورد. در شکل ۳ نمودار ویلیامسون-هال برای دو نمونه S۷۰۰ و S۱۴۰۰ رسم و برازش داده شده است.



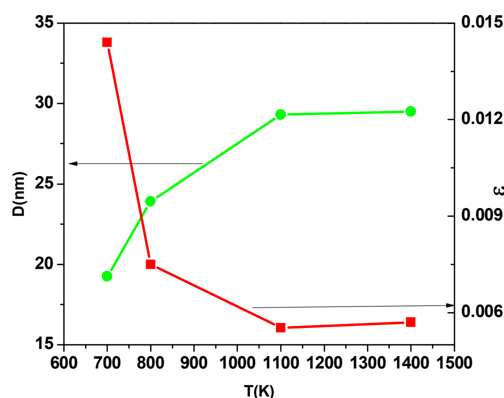

**شکل ۱** طیف پراش پرتو ایکس نمونه‌ها.



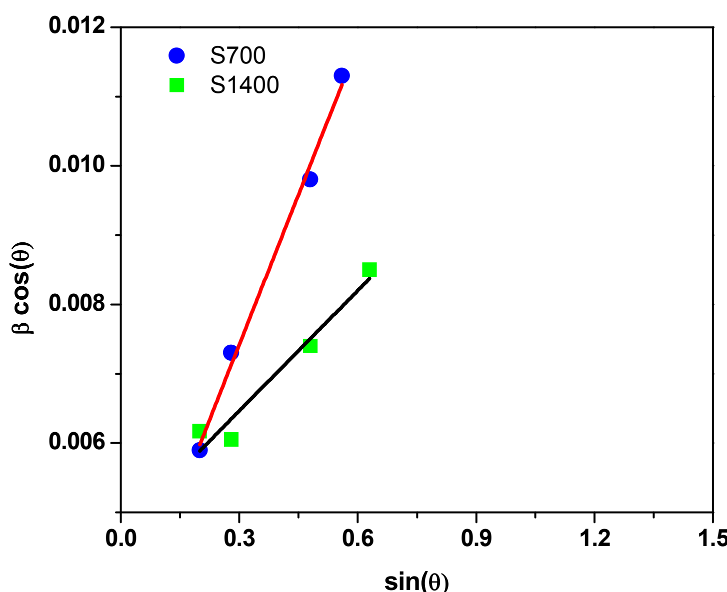

**شکل ۲** نمودار ریتولد نمونه‌ها الف) S1100 و ب) S700.

**جدول ۱** پارامترهای شبکه، حجم شبکه و اطلاعات ساختاری دیگر بدست آمده از آنالیز داده‌های پراش پرتو X.

| نام نمونه | a=b (A°) | C (A°) | V $(A°)^3$ | FWHM (۱۱۰) | D (nm) | ε |
|---|---|---|---|---|---|---|
| S۷۰۰ | ۵/۹۷۴ | ۱۳/۴۱۱ | ۳۴۸/۶۵ | ۰/۴۷۸ | ۱۹/۲۵ | ۰/۰۱۴۴ |
| S۸۰۰ | ۵/۴۷۹ | ۱۳/۴۲۰ | ۳۴۸/۸۷ | ۰/۴۲۸۹ | ۲۳/۹ | ۰/۰۰۷۵ |
| S۱۱۰۰ | ۵/۴۸۳ | ۱۳/۴۲۱ | ۳۴۹/۴۳۸ | ۰/۳۴۱ | ۲۹/۳ | ۰/۰۰۵۵ |
| S۱۴۰۰ | ۵/۹۷۱ | ۱۳/۴۲۱ | ۳۴۸/۷۷ | ۰/۴۰۸ | ۲۹/۵ | ۰/۰۰۵۷ |




**شکل ۳** اندازه‌ی میانگین ذرات و کرنش برحسب دمای کلوخه‌سازی نمونه‌ها.




**شکل ۴** نمودار ویلیامسون –هال برای نمونه‌های S۱۴۰۰ و S۷۰۰.

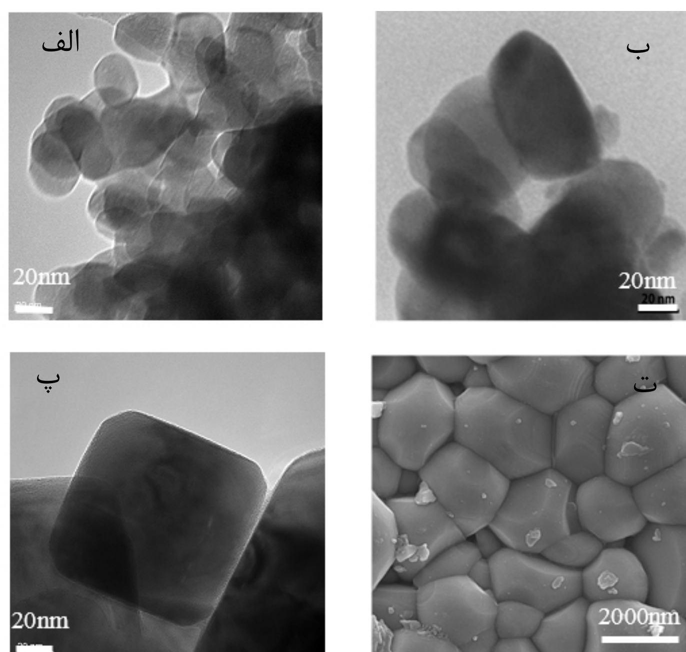
چنانکه در جدول ۱ و شکل ۴ دیده می‌شود، با افزایش دمای پخت اندازه‌ی ذرات افزایش می‌یابد. در شکل ۴، کرنش و اندازه‌ی ذرات نشان داده شده‌اند. بیشینه‌ی مقدار درکرنش برای نمونه S۷۰۰ است که به علت وابستگی وارون این پارامتر به اندازه‌ی ذرات است.

کاهش تنش داخلی در نمونه‌ها به دلیل بهبود خواص بلوری در اثر افزایش دمای پخت است. انرژی گرمایی در زمان ساخت نمونه‌ها می‌تواند باعث قرارگیری بهتر اتم‌ها در جایگاه‌های خود در ساختار بلوری ماده شود. همچنین نفوذ دانه‌ها و ادغام آن‌ها در یکدیگر و رشد جزایر، از نتایج افزایش انرژی گرمایی در زمان ساخت ماده است. این فرایند می‌تواند کاهش مرز دانه‌ها را به همراه داشته باشد و در نتیجه نقایص بلوری در ماده کاهش می‌یابد [۲۴]. این موضوع می‌تواند به کاهش اندازه‌ی یاخته‌ی یکه منجر شود که نتایج مشاهده شده در شکل ۴ و جدول ۱، این ادعا را تأیید می‌کنند.

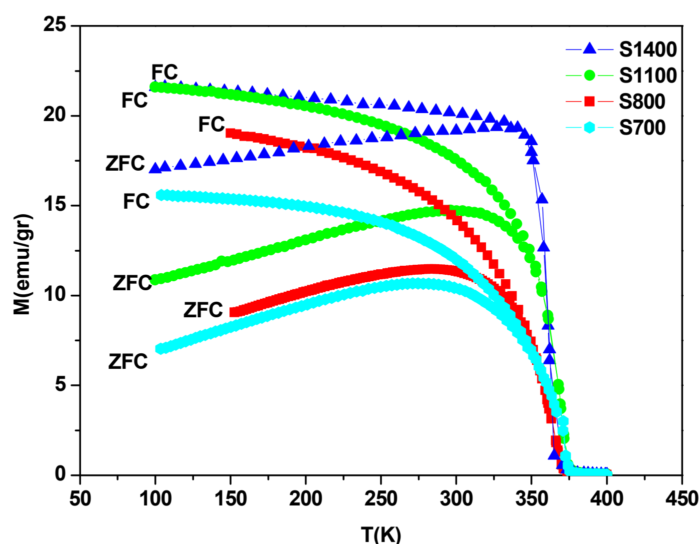
ریخت‌شناسی نمونه‌های ساخته شده با استفاده از آنالیز TEM و SEM مورد بررسی قرار گرفت. نمونه‌های S۷۰۰ و S۸۰۰ و S۱۱۰۰ دارای اندازه‌های نانومتری بوده که حدود ۳۰، ۴۰ و ۱۰۰ نانومتر برآورد شدند. چنانکه در شکل (الف- ب)-۵ دیده می‌شود ذرات نمونه‌های S۷۰۰ و S۸۰۰ تقریباً به شکل کروی و یکنواخت بلوری شده‌اند و با افزایش اندازه‌ی ذرات به صورت چند ضلعی منظم‌تری شکل می‌گیرند، در نمونه‌ی S۱۴۰۰ شش وجهی منظم کاملاً بهم چسبیده مشاهده می‌شود.

به منظور بررسی خواص مغناطیسی نمونه‌های ساخته شده، مغناطش بر حسب دما و میدان با استفاده از اسکوئید در دو مد FC و ZFC اندازه‌گیری شدند. شکل ۶ نمودار مغناطش برحسب دما را در این دو مد نشان می‌دهد. با کاهش دما از K ۴۰۰، مقدار مغناطش افزایش یافته و در دمایی خاص مقدار آن به بیشینه می‌رسد و سپس با شیب ملایمی کاهش می‌یابد.

اصولا الگوی مغناطش از رقابت بین سه کمیت انرژی گرمایی، انرژی ناهمسانگردی و انرژی تبادلی که در ذرات برهم‌کنشی دیده می‌شوند، شکل می‌گیرد. در واقع در مرحله‌ی سرد کردن در مد ZFC سهم انرژی گرمایی کاهش یافته و در دمایی خاص مقدار آن از حد انرژی ناهمسانگردی کمتر خواهد شد. در این زمان مغناطش ذرات در راستای آسان و یا نزدیک به آن یخ می‌زند. اعمال میدان کوچک حین اندازه‌گیری نیز نمی‌تواند برسد پتانسیل غلبه کند تا مغناطش را در راستای خود قرار دهد، لذا مغناطش نمونه ضعیف است. با افزایش دما سهم انرژی گرمایی افزایش یافته و این می‌تواند باعث تحریک مغناطش ذرات شود تا با سد پتانسیل رقابت کند، بنابراین در یک دمای خاص (دمای قفل‌شدگی- دمای یخزدگی $T_B$ ) بر آن غلبه کرده و مغناطش ذرات را از حالت یخ زده خارج می‌کند. در این حالت گشتاور مغناطیسی ذرات با میدان هم راستا شده و مغناطش به یک مقدار بیشینه می‌رسد.




**شکل ۵** تصاویرTEM نمونه های الف) S۷۰۰ و ب) S ۸۰۰ ج)S۱۱۰۰ و تصویر SEM مربوط به نمونه د) S۱۴۰۰.




**شکل۶** نمودار مغناطش برحسب دما مربوط به نمونه‌ها در مدهای FC و ZFC.

از شکل ۶ پیداست که با کاهش اندازه‌ی ذرات مقدار مغناطش وابسته به دمای نمونه‌ها کاهش یافته است که این رخداد را می‌توان با مدل مغزه – پوسته توجیه کرد. بنابراین مدل، مغناطش کل روی پوسته تقریباً صفر است و باعث می‌شود که سهم مغناطش کل ماده کاهش یابد [۲۵].

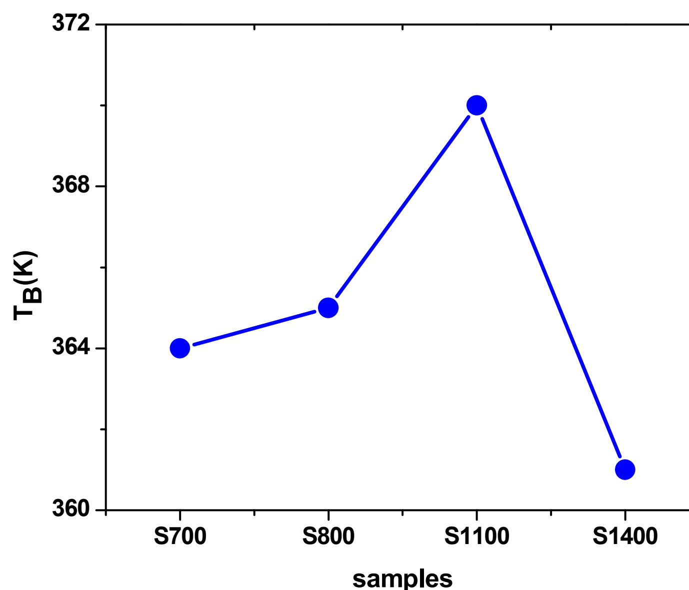
با استفاده از منحنی‌های شکل ۶ می‌توان دمای قفل شدگی وابسته به نمونه‌ها را اندازه‌گیری کرد، بدین ترتیب که قله‌ی مشاهده شده در اندازه‌گیری ZFC نشان دهنده‌ی دمای قفل- شدگی یا $T_B$ است که در بحث قبلی توضیح داده شد. نمودار مربوطه در شکل ۷ ترسیم شده است.

همانطوریکه از شکل ۷ مشاهده می شود، دمای قفل شدگی به سمت دماهای پایین‌تر جابه‌جا می‌شود. علت این فرایند را می‌توان به افزایش نسبت سطح به حجم ذرات در نتیجه‌ی کاهش اندازه‌ی ذرات وابسته دانست، به این دلیل که این وابستگی باعث می‌شود تامغناطش کل ماده و انرژی ناهمسانگردی کاهش یابد و در نتیجه دمای قفل‌شدگی به

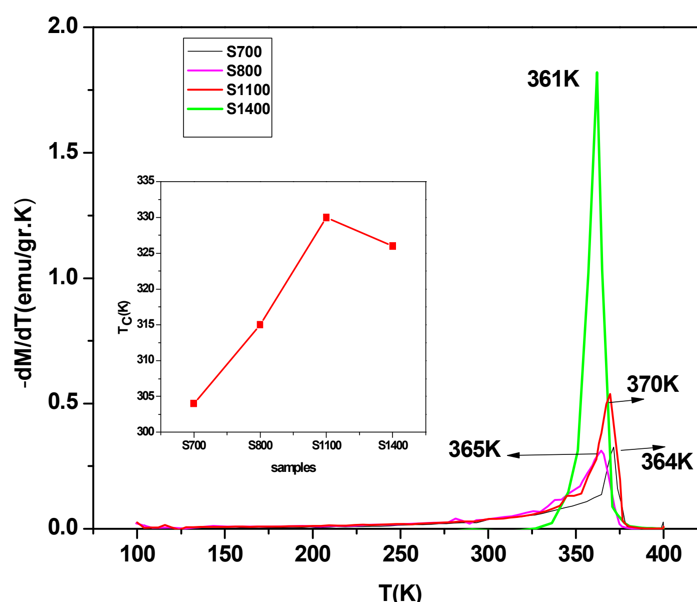

[ DOR: 20.1001.1.17263689.1395.24.4.6.4 ]

سمت دماهای پایین‌تر منتقل شود. در واقع با کاهش انرژی ناهمسانگردی، به انرژی گرمایی کمتری برای چرخش گشتاور مغناطیسی ذرات در راستای میدان نیاز است.

اثر کاهش اندازه‌ی ذرات بر دمای کوری نمونه‌ها نیز که از منحنی منفی مشتق دمایی مغناطش (-dM/dT) بدست می-آید، در شکل (۸) نمایش داده شده است. نمودار داخل شکل (۸) تغییرات دمای کوری را بر حسب اندازه‌ی ذرات نشان می-دهد. در این شکل مشاهده می‌شود که با کاهش اندازه‌ی ذرات دمای کوری نیز مشابه $T_B$ به سمت دماهای پایین‌تر منتقل می‌شود در بررسی مشابهی که لو و همکارانش روی نانومنگنایت‌های $La_{0.67}Sr_{0.33}MnO_3$ با ابعاد ۸۵nm، ۵۱nm، ۳۲nm انجام داده‌اند، نیز دمای کوری نمونه‌ها را به ترتیب ۳۶۹K، ۳۶۷K، ۳۶۲K گزارش کرده‌اند [۲۶]. نکته جالب این است که دمای کوری نمونه S۱۴۰۰ که در مقیاس میکرومتری بلورینه شده است، نسبت به دمای کوری نمونه‌های نانومتری کمتر است و این یک رفتار غیر قابل انتظار است.




**شکل ۷** نمودار دمای قفل شدگی در نمونه‌ها.




**شکل ۸** نمودار منفی مشتق مغناطش بر حسب دما برای نمونه‌ها.

به نظر می‌رسد که دلیل این فرایند بالا بودن دمای پخت این نمونه باشد. بررسی‌های انجام شده روی منگنایت‌ها نشان می‌دهد که در نمونه‌های تهیه شده با دماهای پخت بالاتر، استیوکیومتری اکسیژن بهم ریخته و این می‌تواند در نسبت $Mn^{3+}$ و $Mn^{4+}$ نیز تاثیر گذار باشد [۲۵، ۲۷].

چنانکه در شکل ۶ مشاهده می‌شود مغناطش بر حسب دمای نمونه‌ها در ناحیه‌ی گذار نمونه‌ها، با کاهش اندازه‌ی ذرات دستخوش تغییر شده و شیب افزایشی آن کاهش می‌یابد. در واقع در حالت کپه‌ای این دسته مواد حالت فرومغناطیس بلند برد رخ می‌دهد ولی با کاهش اندازه‌ی ذرات اثرهای ناکامی روی پوسته ذرات باعث می‌شود که اسپین‌ها در حالتی بی نظم شکل بگیرند و در نتیجه نظم مغناطیسی خالص ماده در خوشه‌هایی مغناطیسی بوجود آید و در نتیجه حالت فرومغناطیس بلند برد را از بین می‌برد.

بررسی پذیرفتاری نمونه‌ها در بازه‌ی بالای دمای کوری نشان می‌دهد که نمودار $\chi = M/H$ بر حسب دما از رابطه‌ی کوری – ویس پیروی می‌کند [۲۸]. در رابطه‌ی کوری - ویس مقدار ثابت C به گشتاور مغناطیسی مؤثر وابسته است.

$$\chi = \frac{C}{T-\theta} \quad C = \frac{1}{3k_B}\mu_{eff}^2 \quad \text{و} \quad \mu_{eff} = \mu_B g\sqrt{S(S+1)} \qquad (۲)$$

در این روابط $k_B$ ثابت بولتزمن، S اسپین یون‌های منگنز، $\mu_{eff}$ گشتاور مغناطیسی موثر، g ضریب لانده و θ دمای کوری پیش بینی شده است. برازش داده‌ها با رابطه‌ی کوری- ویس در ناحیه پارامغناطیس در شکل ۹ نمایش داده شده است . نتایج این برازش در جدول ۱ آورده شده‌اند.

در منگنایت LSMO آلایش شده ظرفیت منگنز به صورت $La^{+3}_{1-x}Sr^{+2}_{x}Mn^{+3}_{1-x}Mn^{+4}_{x}O^{-2}_{3}$ ظاهر می‌شود. در این ترکیب تنها یون‌های مغناطیسی $Mn^{+3}$ و $Mn^{+4}$ در گشتاور مغناطیسی ماده نقش دارند. مقدار این یون‌ها بستگی به میزان آلایش استرانسیوم دارد. در نمونه‌های $La_{0.6}Sr_{0.4}MnO_3$ با فرض اینکه اسپین یون‌های منگنز با ظرفیت ۳+ و ۴+ به ترتیب $S_1 = ۲$ و $S_2 = ۳/۲$ هستند، گشتاور مغناطیسی موثر کل را می‌توان با استفاده از رابطه‌ی زیر محاسبه کرد:

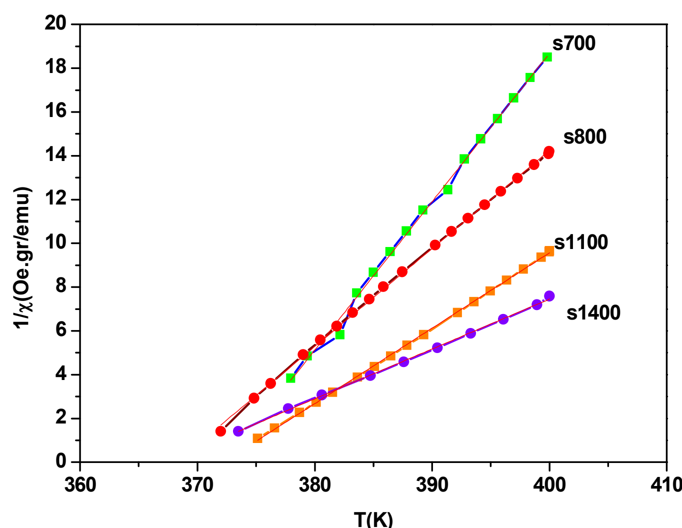
$$\mu^2_{tot} = (1-x)\mu^2_{eff}(S_1) + (x)\mu^2_{eff}(S_2) \qquad (۳)$$

در این رابطه مقدار نظری گشتاور مغناطیسی موثر یون‌های $Mn^{+3}$ و $Mn^{+4}$ به ترتیب از روابط زیر محاسبه می‌شوند:

$$\mu_{eff}(Mn^{+3}) = 2\mu_B\sqrt{2(2+1)} = 4.9\mu_B \quad ,$$
$$\mu_{eff}(Mn^{+4}) = 2\mu_B\sqrt{3/2(3/3+1)} = 3.87\mu_B \qquad (۴)$$

در این محاسبات مقدار g=۲ لحاظ شده است. با داشتن این مقادیر مقدار نظری گشتاور مغناطیسی برای ترکیب منگنایت $La_{0.6}Sr_{0.4}MnO_3$ از رابطه‌ی زیربدست می آید:

$$\mu^2_{eff} = 0.4*(3.87)^2\mu_B^2 + 0.6*(4.97)^2\mu_B^2$$
$$\mu^{eff}_{compound} = 4.54\mu_B \qquad (۵)$$




**شکل ۹** نمودار عکس پذیرفتاری برحسب دما برای نمونه‌های سل-ژل در ۵۰ Oe و نمونه‌ی حالت جامد در ۱۰۰ Oe.



[ DOR: 20.1001.1.17263689.1395.24.4.6.4 ]

چنانکه جدول ۲ ملاحظه می‌شود، مقدار تجربی به دست آمده از برازش داده‌ها با رابطه‌ی کوری- ویس برای نمونه S۱۱۰۰ با اندازه ذرات ۱۰۰ نانومتر به این مقدار ($4.54\mu_B$) نزدیک بوده و مقدار گشتاور مغناطیسی به دست آمده برای نمونه‌های با اندازه‌ی دانه‌های کوچکتر از مقدار نظری کمتر است. این کاهش را می‌توان با مدل مغزه- پوسته توجیه کرد که بنابراین مدل، مقدار گشتاور مغناطیسی پوسته به دلیل بهم ریختن نظم اسپین‌ها، تقریباً صفر شده است و این باعث می‌شود که سهم خالص گشتاور مغناطیسی ماده کاهش یابد. مقدار گشتاور مغناطیسی موثر در نمونه‌ی S۱۴۰۰ از مقدار نظری بیش‌تر است. به نظر می‌رسد که بهم ریختن عنصرسنجی این ماده که در دمای بالا ساخته شده است و رفتار غیر معمول دمای گذار کوری آن نیز در بخش قبل اشاره شد می‌تواند توجیه خوبی برای این افزایش باشد. گزارش مشابهی در مورد افزایش گشتاور مغناطیسی نسبت به گشتاور مغناطیسی نظری برای نمونه $La_{0.7}Ca_{0.2}Ba_{0.1}MnO_3$ که توسط تانگ و همکاران نیز اشاره شده است [۲۹].

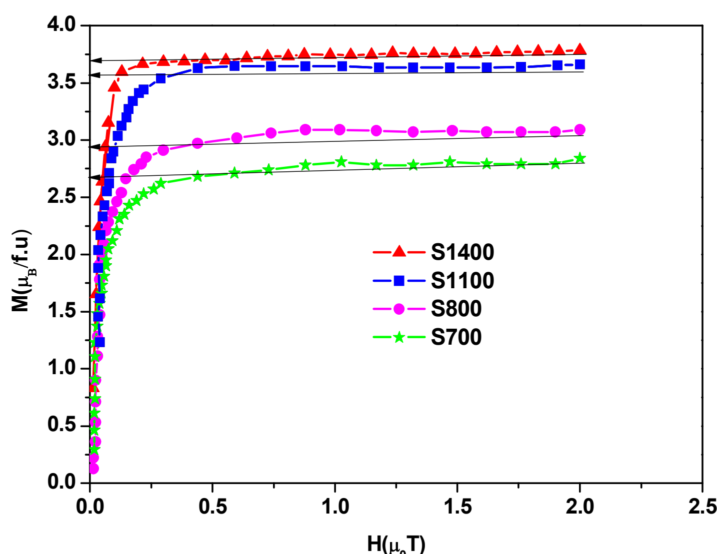
چنانکه از شکل ۱۰ مشاهده می‌شود، مغناطش تمام نمونه‌ها با اعمال میدان بسیار کوچک به شدت افزایش یافته است و سپس اشباع می‌شود. این خاصیت مربوط به مواد مغناطیسی نرم است. از روی این نمودار می‌توان مغناطش اشباع نمونه‌ها را برآورد کرد.

از شکل ۱۱ و معادله‌ی زیر می‌توان برآوردی از لایه‌ی مغناطیسی مرده‌ی ایجاد شده در این نمونه‌ها را بدست آورد [۳۰].

$$\frac{2t}{d} \approx 1-\left(\frac{M_s(bulk)}{M_s(nano)}\right)^{1/3} \qquad (۶)$$

که t و d بنابر شکل ۱۱ به ترتیب پوسته‌ی غیر مغناطیسی و اندازه‌ی ذره است. با اندازه گیری مغناطش بر حسب دما برای نمونه‌ها در دمای بسیار پایین ۲۰K می‌توان مغناطش اشباع را محاسبه کرد. شکل ۱۰، مغناطش بر حسب میدان برای نمونه‌ها را نشان می‌دهد. با گذاشتن عدد مغناطش اشباع در معادله‌ی اخیر برای نمونه S۱۴۰۰ یا S۱۱۰۰ که بسیار بهم نزدیکند، می‌توان ضخامت پوسته‌ی مرده‌ی مغناطیسی نمونه‌های نانومتری S۸۰۰ و S۷۰۰ را برآورد کرد که حدود ۰.۶nm و ۱nm هستند، این مقدار به دست آمده در با نمونه‌های گزارش شده از منگنایت‌ها همخوانی دارد [۳۱،۳۰] .

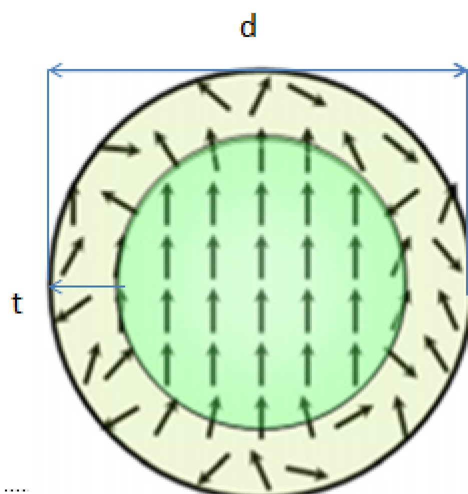
با کاهش اندازه‌ی ذرات سهم مغناطش پوسته در مغناطش کل وابسته به ماده که از دو سهم مغناطش مغزه و مغناطش پوسته تشکیل شده است افزایش یافته، بنابراین مقدارضخامت لایه ی مرده افزایش می یابد. سهم مغناطش پوسته تقریباً صفر است، بنابراین مغناطش اشباع، مغناطش کل و گشتاور مغناطیسی موثر ماده با ابعاد ذرات کوچکترکاهش می یابد.




**شکل ۱۰** نمودار مغناطش نمونه‌ها بر حسب میدان در دمای 20 K.



[ DOR: 20.1001.1.17263689.1395.24.4.6.4 ]




**شکل ۱۱** نمایی ساده از نانو ذره‌ی مغناطیسی با اندازه d که شامل دو بخش مغزه و پوسته به ضخامت t است.

## برداشت

نانوذرات با اندازه‌های مختلف و نمونه‌ای کپه‌ای از منگنایت $La_{0.6}Sr_{0.4}MnO_3$ با روش‌های سل-ژل و حالت جامد به ترتیب ساخته شده‌اند. نتایج آنالیز ریتولد و الگوی پراش پرتو ایکس ساختار رومبوهدرال با گروه فضایی (R-3C) را برای تمام نمونه‌ها نشان می‌دهند. بررسی‌های کرنش در نمونه‌ها وابستگی به اندازه‌ی ذرات را نشان می‌دهد. بررسی‌های ریخت‌شناسی سطح نشان داد که نمونه‌های با اندازه ذرات در مقیاس میکرومتری به صورت شش‌وجهی بلورینه می‌شوند. بررسی مغناطیسی نمونه‌ها، نشان داد که کمیت‌های مغناطیسی نظیر مغناطش اشباع، دمای قفل شدگی، دمای گذار با کاهش اندازه-ی ذرات کاهش می‌یابد. این وابستگی کاهش درجه‌ی نظم مغناطیسی در مواد را با کاهش اندازه‌ی ذرات نشان می‌دهد. همچنین برای نمونه‌ی با اندازه‌ی ذرات ۳۰ nm پوسته‌ی غیر مغناطیسی در حدود ۱nm براورد شد.

## مراجع

[1] Tokyra Y., *"Colossal magnetoresistive oxide"*, Department of Applied Physics University of Tokyo Japan (1999).

[2] Sujoy R., Lgor D., Dossah D. E., *"Size induced variation in structural and magnetic properties of double exchange $La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_{3-\delta}$ nano-ferromagnet"*, Journul of Applied. Physics 96 (2004) 1202-1208.

[3] Ehsani M. H., Kameli P., Razavi F. S., Ghazi M. E., *"Influence of Sm-doping on the structural, magnetic, and electrical properties of $La_{0.8-x}Sm_xSr_{0.2}MnO_3$ ( 0< x < 0.45 ) mangenites"*, Journul of Alloys Compound 576 (2013) 406-414.

[4] Nedelko N., Lewinska S., Pashchenko A., *"Magnetic properties and magnetocaloric effect in $La_{0.7}Sr_{0.3-x}Bi_xMnO_3$ mangenites"*, Journul of Alloys. Compound. 640 (2015) 433-439.

[5] Zheng G. H., Sun X. B., *"Structure ,magnetic , and transport properties of the Co-doped manganites $La_{0.9}Te_{0.1}Mn_{1-x}Co_xO_3(0<x<0.25)$ "*, Journal of Solid State Communication 137 (2006) 326-331.

[6] Tang W., Lu W. J., *"Size-induced change of structural, magnetic and magnetocaloric properties of $La_{0.7}Ca_{0.2}Ba_{0.1}MnO_3$"*, Journal of Physica B 405 (2010) 2733-2741.

[7] Curiale J., Granada M., Troiani H. E., *"Magnetic and layer in ferromagnetic nanoparticles"*, Journal of Applied. Physics Letters 95 (2009) 043106-1 – 043106-3.

[8] Wang J., Monivannan A., Wu N., *"Sol-gel derived $La_{0.6}Sr_{0.4}CoO_3$ nanoparticles, nanotubes, nanowires and thin films"*, Journal of Thin solid films 517 (2008) 582-587.

[9] Manh D. H., Phong P. T., *"Size effects and interactions in $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$nanoparticles"*, Journal of Alloys. Compound 509 (2011) 1373-1377.

[10] Mazaheri M., Akhavan M., *"Perpetration and characterization of nano-polycrystalline lanthanum-based manganite $La_{1-y}K_yCa_{0.3}MnO_3$"*, Journal of Physica B 405 (2010) 72-76.

[11] Ritter C., Mahendiran R., Ibarra M. R., Rareau B., Rao C. N. R., *"Direct evidence of phase segregation and magnetic-field-induced structural transition in $Nd_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$ by neutron diffraction"*, Journal of Physical Review B, 61 (2001) R9229-9232.

[12] Mollah S., Huang H. L., Yang H. D., Pal S., Taran S., Chaudhuri Brect K., *"hopping conduction in $Pr_{0.65}Ca_{0.35-x}Sr_xMnO_3$ perovskites above the metal-insulator transition temperature"*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 284(2004) 383-394.

[13] Liao D. Q., Sun Y., Yang R. F., Cheng Z. H., *"Structural, magnetic, and electrical properties of $La_{1-x}Nd_xMn_{0.8}Cr_{0.2}O_3(x\leq0.3)$"*, Physica B 394 (2007) 104-110.

[14] Batlle X., Labarta J., *"Finite-size effects in fine particles: magnetic and transport properties"*, Journal of Applied. Physics 35 (2002) R15-42.

[15] Binder K., Hohenbry P. C., *"Surface effects on magnetic phase transitions"*, Journal of Physical Review B 9 (1974) 2194-2214.

[16] Guimaraes A. P., *"Principle of Nanomagnetism"*, Springer, 2009.

[17] Dong S., Gao F., Wang Z. Q., Liu J. M., *"Surface phase separation in nano sized charge-ordered manganites"*, Journal of Applied. Physics. Letters 90 (2007) 082508-1 – 082508-3.

[18] Ehsani M. H., Kameli P., Ghazi M. E., Razavi F. S., *"An investigation on magnetic interacting $La_{0.6}Sr_{0.4}MnO_3$ nanoparticles"*, Journal of Advanced Materials Research 829 (2014) 712-716.

[19] Ehsani M. H., Kameli P., Ghazi M. E., Razavi F. S., Taheri M., *"Tunable magnetic and magnetocaloric properties of $La_{0.6}Sr_{0.4}MnO_3$ nanoparticles"*, Journal of Applied Physics 114 (2013) 223907-1 – 223907-9.

[20] Sarkar T., Ghosh B., Raychaudhuri A. K., *"Crystal structure and physical properties of half-doped manganite nanocrystales of less than 100-nm size"*, Journal of Physical Review B 77 (2008) 235112.

[21] Muthuselvam I. P., Bhowmik R. N., *"Grain size dependent magnetization, electrical resistivity and magnetoresistance in mechanically milled $La_{0.67}Sr_{0.33}MnO_3$"*, Journal of Alloys and Compound , 511 (2012) 22-30.

[22] Ramakrishna P.V., Murthy D.B.R.K., Sastry D.L., Samatha K., *"Synthesis, structural and luminescence properties of Mn doped $ZnO/Zn_2SiO_4$ composite microphospher"*, Spectrochimico Acta Part A: Molecular and Bimolecular Spectroscopy, 129 (2014) 274-279.

[23] Mokoma P.P., Gohain M., Bezuidenhoudt B.C.B., Swart H.C., Ntwaeaborwa O.M., *"Luminescent properties and particle morphology of $Ca_3(Po_4)_2$: $Gd^{3+}$, $Pr^{3+}$ phosphor powder prepared by microwave assisted synthesis"*, Journal of Luminescence 155 (2014) 288-292.

[24] Venkataiah G., Krishna D. C., *"Effect of sintering temperature on electrical transport properties of $La_{0.67}Ca_{0.33}MnO_3$"*, Journal of Physica 357(2005) 370-379.

[25] Lu W. J., Luo X., Hao C. Y., Song W H., *"Magnetocaloric effect and Griffiths-like phase in La0.67Sr0.33MnO3 nanoparticles"*, Journal of Applied Physics 104 (2008) 113908-1 – 113908-5.

[26] Shaobo X. I., Wenjian L. u., *"Magnetic properties and magnetocaloric effect of $La_{0.8}Ca_{0.2}MnO_3$ nanoparticles tuned by particle size"*, Journal of Applied Physics 111 (2012) 063922-1 – 063922-9.

[27] Manh D. H., Phong P. T., *"Size effects and interaction in $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ nanoparticles"*, Journal of Alloys and Compound 509 (2011) 1373-1377.

[28] Coey J M., Magn.Mag.Mat.Combridge University Press (2010) P:77.

*manganites",* Journal of Magnetism and Magnetic Materials 322 (2010) 3072-3079.

[31] Markovic D., Kusigerski M., Tadic M., *"The influence of the heat treatment on the structural and magnetic properties of nanoparticle* $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ *prepared by glycine–nitrate method",* Journal of Alloys and Compound 494 (2010) 52-57.

[29] Tang W., Lu W.J., Lu X., Wang B.S., Zhu X.B., Song W.H., Yang Z.R., Sun Y.P., *"Size-induced changes of structural, magnetic and magnetocaloric properties of* $La_{0.7}Ca_{0.2}Ba_{0.1}MnO_3$*",* Journal of Physical **B** 405 (2010) 2733-2741.

[30] Dyakonov V., Slawska-Waniewska A., Piotrowski N., *"Magnetic, resonance and transport properties of nanopowder of* $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$